

Japan Patent Office (JP)

L.S.# 334

Public Report of Opening of Patent

Opening No. of patent: H 11-339668  
Date of Opening: Dec. 10, 1999

Int.Cl. Distinguishing mark F1

H 01 J 11/02	H 01 J 11/02	B
9/02	9/02	F
17/04	17/04	

Request for examination: pending  
Number of invention: 6 OL

---

---

Application No. of Invention: No. H 10-146273  
Date of application: May 27, 1998

Inventor: Ken Horiuchi

Toray K.K., Shiga Enterprise Office, 1-1 1-chome, Sonoyama, Otsu-shi, Shiga, Japan

Inventor: Yuichiro Iguchi

Toray K.K., Shiga Enterprise Office, 1-1 1-chome, Sonoyama, Otsu-shi, Shiga, Japan

Inventor: Deguchi Yukichi

Toray K.K., Shiga Enterprise Office, 1-1 1-chome, Sonoyama, Otsu-shi, Shiga, Japan

Applicant: Toray K.K.

2-1 2-chome Muromachi, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo, Japan

## DETAILED REPORT

## (Name of the invention)

Plasma display and manufacturing method for the same

Outline

## (Object)

This invention offers a plasma display which has cell walls that do not have delamination or swelling at ends..

## (Solution)

The object of this invention can be attained by a plasma display which forms the cell walls 2 using a mother mold for the cell walls, glass paste which consists mainly of glass powder and an organic component, and a glass substrate 1. The ends of the cell walls are tapered. The height (X) of the cell walls and length (Y) of the taper satisfy the following formula:

$$1 \leq X / Y \leq 100$$

## Sphere of patent request

## (claim 1)

Claim 1 is regarding a plasma display which has the following characteristics: This plasma display forms cell walls 2 using a mother mold, glass paste which consists mainly of glass powder and an organic component, and a glass substrate 1. This mold has tapered ends of the cell walls. The height (X) of the cell walls and length (Y) of the tapered part of the cell walls satisfy the following formula:

$$1 \leq X / Y \leq 100$$

## (claim 2)

Claim 2 is regarding the plasma display in claims 1 where the angle of the taper is 5 to 60 degrees.

## (claim 3)

Claim 3 is regarding the plasma display in claim 1 or 2 where the length of the taper is 0.5 to 5 mm.

## (claim 4)

Claim 4 is regarding a manufacturing method for a plasma display which has the following characteristics: A mother mold with stripe shaped grooves is filled with glass paste which consists mainly of glass powder and an organic component. The open side of the mother mold is pressed onto a glass substrate; the glass paste in the grooves of the mother mold is transferred to the glass substrate; and the molded glass paste is sintered on the glass substrate at

400 to 600°C. The process follows these steps in this order. In this manufacturing method, the ends of the grooves formed in the mother mold are tapered in the direction of depth.

(claim 5)

Claim 5 is regarding a manufacturing method for a plasma display which has the following characteristics: The glass paste which consists mainly of glass powder and an organic component is spread on part or all of the surface of the glass substrate at a uniform thickness. The cell walls are formed in this layer of paste by pressing the mother mold with stripe shaped grooves on the layer of paste; and the glass paste on the glass substrate is sintered at 400 to 600°C, in this order. In this manufacturing method, the ends of the grooves in the mother mold are tapered in the direction of depth.

(claim 6)

Claim 6 is regarding a manufacturing method for the plasma display in claim 4 or 5 where the mother mold is made of polymer resin or metal.

Detailed explanation of invention

[0001]

(Technical field of this invention)

This invention is concerning a plasma display and its manufacturing method.

[0002]

(Prior art)

A plasma display (PDP) has high speed compared to a liquid crystal panel, and it is also easy to make in a large size. Therefore, it is used in the field of OA equipment, information display devices, etc. In addition, development into the field of high definition TV is very much expected.

[0003] With the growing demand for larger devices such as the above, a color plasma display which has fine resolution and many display cells has been gaining attention. To explain the AC plasma display, for example, a plasma electric discharge is produced between opposing anodes and cathodes inside the electric discharge space between the front glass substrate and back glass substrate. UV rays produced by the gas sealed inside the electric discharge space irradiate a layer of luminous material inside the electric discharge space. This processes makes a display. Figure 1 is a simple figure which shows the construction of an AC plasma display. The electric discharge is contained in a fixed area and the display is illuminated inside the regulated cell. At the same time, in order to form a uniform electric discharge space, cell walls (blocking walls, also called ribs) are set up. In the case of an AC plasma display, these cell walls are formed into stripes.

[0004] The cell walls above are approximately 30 to 80  $\mu\text{m}$  wide and 70 to 200  $\mu\text{m}$  high. Normally, an insulating paste which includes glass powder is screed printed and dried on the front glass substrate or back glass substrate. This process is repeated more than 10 times in order to form cell walls with the desired height.

[0005] Japan patents No. H 1-296534, No. H 2-165538, No. H 5-342992, NO. H 6-295676, No. H 8-50811 suggest a method of forming cell walls using a photo-sensitive paste by photo lithography techniques.

[0006] Japan patent No. H 9-134676 suggests a substrate for a plasma display which consists of a molded body acquired by filling a mold with grooves for cell walls with a mixture of binder and glass powder and pressing it on a glass substrate.

[0007] In any of the above methods, cell walls are made by forming an insulating paste which includes glass powder into a cell wall pattern and sintering it. However, according to these methods, as shown in figure 3, the lower part of the ends of the cell walls 2' rises up from the glass substrate 1' because of the difference in shrinkage due to sintering between the upper part and lower part of the cell walls. Also, as shown in figure 4, even when it is bonded to glass substrate 1'', the upper part of the cell walls 2'' swells up.

[0008] When this delamination at the ends of the cell walls occurs, gaps are formed between the tops of the cell walls and the back and front plates when the panel is assembled by pasting the front and back panels together. Because of these gaps, cross talk is produced during electric discharge, which causes disturbances in the screen image.

[0009] A method of solving this problem is suggested in Japan patent No. H 6-150828. In this method, the composition of the upper and lower layers is changed by making the cell walls a multi-layer structure. Glass with a lower melting point is used in the lower layer. In addition, Japan patent No. H 6-150831 suggests a method which sets up a glass foundation layer under the ends. However, none of these methods is sufficient to eliminate the difference in shrinking stress even if they do improve bonding between the cell walls and foundation. These methods are not sufficient to prevent swelling.

[0010] Also, Japan patent No. H 6-150832 discusses a method which makes the ends of the cell walls stepped. However, this is also insufficient to prevent delamination of the cell walls at the ends since the ends have a right angle shape and cannot compensate for the difference in shrinkage stress. This method is not sufficient to prevent swelling.

## [0011]

(Problems that this invention tries to solve)

The object of this invention is to offer a highly precise plasma display which eliminates delamination of the cell walls at the ends and also has much less cross talk.

## [0012]

(Steps for solving the above problems)

The object of this invention can be attained by a plasma display which forms the cell walls 2 using a mother mold for the cell walls, glass paste which consists mainly of glass powder and an organic component, and a glass substrate 1. The ends of the cell walls are tapered. The height (X) of the cell walls and length (X) of the taper satisfy the following formula:

[0013]  $1 \leq X / Y \leq 100$

The plasma display in this invention works by electric discharge inside the electric discharge space which is separated by the cell walls. In addition to the above AC plasma display, this invention includes various kinds of electric discharge displays starting with plasma address liquid crystal displays.

[0014]

(State of practice of this invention)

Figure 1 is a cross section of one example of the cell wall ends in the plasma display in this invention. Cell walls 2 are formed on a glass substrate 1. In this invention, making the ends of the cell walls tapered prevents delamination and swelling of cell walls due to difference in shrinking of the upper and lower parts of the cell walls during sintering.

[0015] In addition, a tapered part should be formed on both ends of the cell walls to prevent an uneven gap between the front and back panels during assembly.

[0016] Any shape can be used for the taper such as (1) straight (2) convex curved line, (3) concave curved line, (4) multiple straight line segments can be used as long as height is reduced toward the very end of the cell walls.

[0017] The height of the cell walls excluding the tapered part at the ends should be less than 50  $\mu\text{m}$ . If it is less than 50  $\mu\text{m}$ , swelling is minimized. When a panel with 20 inches wide or more is formed, the panel is affected atmospheric pressure, and the front panel and cell walls are tightly bonded, and cross talk becomes even less likely to occur.

[0018] In this invention, the height of the cell walls (Y) and length (X) of the taper must satisfy the following relation:  $1 \leq X / Y \leq 100$ . That is, the taper should be longer than the height of the cell walls to prevent delamination or swelling. Figure 2 shows the length (X) of the tapered part of the cell walls and the height of the cell walls (Y). As shown in figure 2, the height (Y) is the average height of the cell walls 2 excluding the tapered part. The length (X) of the tapered part of the cell walls is the distance from the point where the height starts to decrease to the very end of the cell walls in section.

[0019] If  $X/Y$  is less than 1, this will not relieve stress due to shrinkage during sintering. On the other hand, if it exceeds 100, the tapered part becomes too big, and the electric discharge space is reduced. As a result, the functional area of the display will be small, which is not desired.

[0020] The tapered part cannot be used in the electric discharge area since it is naturally lower than the desired height of cell walls and it produces distortion in the screen image. Therefore, the upper limit of X is determined naturally, and 10 mm or less is good, preferably 5 mm or less. However, in the case when it is less than 0.5 mm, it is less effective in controlling delamination or swelling due to forming the taper. Therefore, X should be in the range of 0.5 to 10 mm, preferably 0.5 to 5 mm.

[0021] In addition, the angle of the taper should be 5 to 60 degrees. If it is less than 5 degrees, the taper will be too long, causing design problems. On the other hand, if it exceeds 60 degrees, it cannot control delamination during sintering. A more desirable range is 20 to 50 degrees.

[0022] This range is concerning the shape of the cell walls. However, the range of allowable cell wall shapes before sintering will be naturally determined also. For example, when the height of the cell walls is  $y$ , the length of the bottom which forms the taper is  $x$ , and the shrinkage ratio is  $r$ ,  $X = x$ ,  $Y = y \times r$ . When this is applied to the above formula  $1.0 \leq X / Y$ ,  $x/y \geq 1.0 r$ .

[0023] In this invention, the taper can be measured using an optical microscope, scanning electron microscope, or laser microscope.

[0024] For example, when a scanning electron microscope (HITACHI S-2400) is used, the following method is preferred. First, the sample is sectioned so that the ends of the cell walls will show up accurately, and it sized to fit the instrument. The area where the taper shape comes into view is selected for magnification. After the scale is edited to show a standard sample the same size as the taper shape, a photo is taken. The length of  $X$  and  $Y$  which are shown in figure 2 is measured, and the shape is calculated from the scale.

[0025] When a non-destructive measurement is desired, it is possible to use a laser focus displacement measurer (for example, LT-8010 manufactured by Keyence). In this case also, the measurement should be done after editing with a standard sample. The measurement surface of the laser must be parallel to the stripe direction of the cell walls in order to perform an accurate measurement.

[0026] In addition, it is desired that specific weight of the cell walls that are formed in plasma display of this invention is 2 to 3.3. In order to make it under 2, the glass materials must contain a large amount of oxide of alkali metal such as sodium oxide or potassium oxide. Since this will lower electric discharge properties by evaporating during electric discharge, it is not desired. On the other hand, if it exceeds 3.3, the display is heavy when it is used for a large screen, and the substrate warps under its own weight, which is not desired.

[0027] Next, a manufacturing method for the plasma display of this invention is going to be explained.

[0028] The following is a manufacturing method for the plasma display in this invention, for example: A mother mold is filled with glass paste mainly consisting of glass powder and an organic component. The mother mold has stripe shaped grooves. The open side of the mother mold is pressed onto a glass substrate. The glass paste is transferred from the grooves in the mother mold to the glass substrate. The glass paste is sintered on the glass substrate at 400 to 600°C. The process takes place in this order. In this manufacturing method, the ends of the grooves formed on the mother mold are tapered in the direction of depth.

[0029] In this method, grooves in the mother mold corresponding to the cell wall pattern are formed beforehand. Glass paste is used to fill the grooves and then this paste is transferred to the glass substrate from the mother mold to form a cell wall pattern. In this method, after the mother mold is filled with glass paste, it is transferred to a glass substrate to form a cell wall pattern. By applying pressure during this transfer, defects can be minimized. In addition, if heat is applied during the transfer process, removal of the paste from the mother mold becomes easy. Furthermore, when the organic component in the glass paste contains a component that can be thermally polymerized, the volume change due to shrinkage caused by polymerization occurs makes removal of the paste from the mother mold even easier.

[0030] The following is another desirable manufacturing method for the plasma display in this invention: Glass paste mainly consisting of glass powder and an organic component is spread

on part or all of the surface of the a glass substrate at a uniform thickness. The mother mold is pressed onto the layer of glass paste to form the cell wall pattern. The pattern is sintered on the glass substrate at 400 to 600°C. The process steps occur in this order. In this manufacturing method, the ends of the grooves in the mother mold are tapered in the direction of depth.

[0031] This method forms a cell wall pattern by applying glass paste for cell walls on part or all of the surfaces of the glass substrate beforehand. The mother mold is pressed onto this layer of paste. The unnecessary paste is removed to form the cell wall pattern. The method of applying the glass paste uniformly on the glass substrate is not strictly limited. However, screen printing, die coating, or roll coating are good examples.

[0032] Figure 5 is a section of the mother mold which is suitable for the manufacturing methods above. The end 4 of the groove 3 in the mother mold is tapered. The mother mold can be made of polymer resin or metal as good examples. However, the first manufacturing method can use a silicon mold. In addition, the second manufacturing method can use a mother mold which has been polished or etched.

[0033] The glass paste used in this invention is made by mixing and kneading glass powder and organic components. Because plasma displays or plasma address liquid crystal displays are made using a glass substrates with low glass transition temperatures and softening temperatures, glass materials with 400 to 550 °C glass transition temperature and 450 to 580°C softening temperature should be used as cell wall materials. If the glass transition point is higher than 550°C and softening point is higher than 580°C, it is necessary to sinter at high temperature and the substrate may warp. On the other hand, materials with a glass transition point lower than 400°C and softening point lower than 450°C will not form a tight cell wall layer. This will cause delamination, broken wires, etc.

[0034] The coefficient of thermal expansion of high warping point glass used for the substrate is 80 to 90  $\times 10^{-7}$  / K. To prevent warping of the substrate and cracks in the panel seal, glass materials with a coefficient of thermal expansion ( $\alpha_{50 \text{ to } 400}$ ) at 50 to 400°C of 50 to 90  $\times 10^{-7}$  / K, preferably 60 to 90  $\times 10^{-7}$  / K, should be used for both the cell walls and dielectric layer. By using glass materials which have the above features, it is possible to prevent delamination of the cell walls or broken wires.

[0035] The cell wall materials should have 3 to 60 wt. % silicon oxide in the glass. If it is less than 3 weight %, tightness, strength, and /or stability of the glass layer drops. The coefficient of thermal expansion will not be in the desired range, and mismatch with the glass substrate easily occurs. By making it less than 60 wt. %, the thermal softening point becomes low and etching the glass substrate becomes possible.

[0036] A specific example of the composition of suitable glass powder contains 30 to 90 wt. % metal oxide such as lead oxide, bismuth oxide, or zinc oxide. If it is less than 30 wt. %, controlling the softening point is difficult. On the other hand, if it exceeds 90 wt. %, stability of the glass becomes low, and the paste tends to have a short shelf life.

[0037] By using glass which includes 2 to 10 wt. % total of oxide of alkali metal such as sodium oxide, lithium oxide, or potassium oxide, etc., control of softening point and the coefficient of thermal expansion becomes easy. In the case when it is smaller than 2 %, control of softening point will be hard. On the other hand, if it is bigger than 10 %, luminosity drops due to evaporation of alkali metal oxide during the electric discharge. In addition, the amount of alkali

metal oxide should be less than 8 wt. % in order to improve stability of the paste also, preferably 6 wt. % or less.

[0038] Also, by using glass which contains both metal oxide such as lead oxide, bismuth oxide, zinc oxide such as the above and alkali metal oxide such as lithium oxide, sodium oxide, potassium oxide, controlling of softening point or linear thermal expansion coefficient becomes easy with a lower amount of alkali.

[0039] In addition, you can add aluminum oxide, barium oxide, calcium oxide, magnesium oxide, zinc oxide, and zirconium oxide to the glass powder. The diameter of the glass powder particles is selected considering the width or height of the cell walls to be manufactured.

However, the 50 volume % particle diameter (average particle diameter D50) should be 1 to 6  $\mu\text{m}$ , and the maximum particle diameter size should be 30  $\mu\text{m}$  or less, and the relative surface area should be 1.5 to 4  $\text{m}^2/\text{g}$ . Preferably, the 10 volume % particle diameter (D10) is 0.4 to 2  $\mu\text{m}$ ; 50 volume % particle diameter is 1.5 to 6  $\mu\text{m}$ ; 90 volume % particle diameter (D 90) is 4 to 15  $\mu\text{m}$ ; the maximum particle diameter size is 25  $\mu\text{m}$  or less; and the relative surface area is 1.5 to 3.5  $\text{m}^2/\text{g}$ . Also, if D 50 is 2 to 3.5  $\mu\text{m}$  and the relative surface area is 1.5 to 3  $\text{m}^2/\text{g}$ , it is even better.

[0040] At this point, D10, D50, and D90 are the particle diameters of 10 volume %, 50 volume %, and 90 volume % of the glass starting from the smallest particle diameter.

[0041] Although the particle diameter can be measured by any suitable method, laser diffraction-scattering methods are easy. For instance, the measurement conditions for a particle size distribution measurer HRA 9320-X100 manufactured by Micro Track is as follows:

[0042] Amount of sample: 1 g, dispersing condition: ultrasound dispersion for 1 to 1.5 minutes in purified water. If dispersion is difficult, it is done in a 0.2 % sodium hexamethalate solution.

[0043] The cell walls of this invention may contain 3 to 60 wt. % of filler with a softening point of 550 to 1200°C, preferably 650 to 800°C. By doing so, the shrinkage rate during sintering becomes small and pattern formation becomes easy, and the shape after sintering is improved.

[0044] The filler should be a high melting point glass powder which includes at least 15 wt. % of ceramics such as titania, alumina, barium titanate, zirconia, silicon oxide, or aluminum oxide. One example is the following glass powder composition.

[0045]

silicon oxide: 25 to 50 wt. %

boron oxide 5 to 20 wt. %

aluminum oxide 25 to 50 wt. %

barium oxide: 2 to 10 wt. %

The filler should have an average particle diameter of 1 to 6  $\mu\text{m}$ . Its particle size distribution should be D10 (10 volume % particle diameter) is 0.4 to 2  $\mu\text{m}$ ; D50 (50 volume % particle diameter) is 1 to 3  $\mu\text{m}$ ; D90 (90 volume % particle diameter) is 3 to 8  $\mu\text{m}$ ; the maximum particle diameter is 10  $\mu\text{m}$  or less for ease in forming the pattern. Even more preferably, D90 is 3 to 5  $\mu\text{m}$ , and the maximum particle size is 5  $\mu\text{m}$  or less. If D90 is 3 to 5  $\mu\text{m}$ , it will be a fine powder which can reduce the sintering shrinkage rate. It also makes cell walls with low porosity. In addition, it is possible to make unevenness in the upper part of the cell walls  $\pm 2 \mu\text{m}$  or less. When powder with a big particle diameter is used for filler, not only does porosity go

up, but unevenness in the upper part of the cell walls becomes big. This causes extraneous electric discharge, which is not desired.

[0046] The organic component in the glass paste can be a cellulose compound represented by ethyl cellulose or an acryl polymer represented by polyisobutyl methacrylate. In addition, you can use polyvinyl alcohol, polyvinyl butyral, ester methacrylate polymer, ester acrylate polymer, ester acrylate – ester methacrylate co-polymer,  $\alpha$ -methyl styrene polymer, butyl methacrylate resin, etc.

[0047] In addition, it is possible to use various kinds of additives if necessary. For example, if viscosity must be adjusted, an organic solvent can be added. Suitable organic solvents include methyl cellosolve, ethyl cellosolve, butyl cellosolve, methyl ethyl ketone, dioxane, acetone, cyclohexanone, cyclopentanone, isobutyl alcohol, isopropyl alcohol, tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide,  $\gamma$ -butyrolactone, bromobenzene, chlorobenzene, dibromobenzene, dichlorobenzene, bromobenzoic acid, chlorobenzoic acid, terpineol, or a mixture of organic solvents which includes at least one these.

[0048] Glass paste is normally manufactured by the following method. Various components such as inorganic corpuscles, organic solvents, organic components, or additives that are added if required such as thickening agents, plasticizers, and precipitation preventing agents, etc are prepared in a predetermined ratio. They are mixed and dispersed uniformly using three rollers or a kneader.

The viscosity of the paste is adjusted freely depending on the amount of inorganic corpuscle or thickening agents. It is in the range of 2000 to 200,000 cps. For example, when application to the glass substrate is done by spin coating, 200 to 5000 cps is suitable. To improve shape retention after transferring the cell wall pattern to the glass substrate, 10,000 to 100,000 cps is desired.

[0049] Also, forming the dielectric layer on the glass substrate before formation of the cell walls is good for controlling delamination because it improves bonding with the cell walls.

[0050] The dielectric layer should be 5 to 20  $\mu\text{m}$ , preferably 8 to 15  $\mu\text{m}$  thick for uniformity. If the thickness exceeds 20  $\mu\text{m}$ , it is difficult to remove after sintering, and cracks may occur. In addition, since the stress load on the substrate is high, the substrate may warp. Also, if the dielectric thickness is less than 5  $\mu\text{m}$ , it is difficult to maintain uniformity.

[0051] When the dielectric layer is formed after the cell wall pattern is formed on the glass substrate, if it is formed by sintering the cell wall pattern and dielectric coating simultaneously, de-bindering of the dielectric coating and cell walls occur simultaneously. Therefore, shrinkage stress due to de-bindering of the cell walls is relieved. This can prevent delamination or broken wires compared to the case when sintering of the cell wall pattern and dielectric coating are done separately. When the cell walls and dielectric coating are sintered simultaneously, the number of process steps can be reduced also.

[0052] The dielectric layer in this invention should be made of glass with a main component with a coefficient of thermal expansion ( $\alpha_{50 \text{ to } 400}$ ) at 50 to 400°C of  $70 \text{ to } 85 \times 10^{-7} / \text{K}$ , preferably  $72 \times 80 \times 10^{-7} / \text{K}$ . This is necessary for reducing sintering stress in the glass substrate. If the coefficient of thermal expansion exceeds  $85 \times 10^{-7} / \text{K}$ , the stress may cause the substrate to warp toward the dielectric layer. On the other hand, if the coefficient of thermal expansion is less than  $70 \times 10^{-7} / \text{K}$ , stress may cause the substrate to warp away from the

dielectric layer. Because of this, the substrate may crack if heating and cooling are repeated. In addition, there are times when the cell walls can not be attached to both the front and rear substrates because of warping.

[0053] When porosity is more than 10 %, in addition to a loss in adhesion, it will cause insufficient strength, and a loss in light-emitting characteristics such as luminosity due to absorption of moisture or gas leakage. Considering the desired functional life span of the panel and light-emitting features such as stable luminosity, 1 % or less is even better.

[0054] In each of the above manufacturing methods, the cell wall pattern formed on the glass substrate is sintered at 400 to 600°C to form the cell walls. Although the sintering atmosphere and temperature differ depending on the type of paste or substrate, sintering is done in air, nitrogen, hydrogen, etc. A batch type sintering oven or belt type continuous sintering oven can be used.

[0055] More specifically, sintering is done for 10 to 60 minutes at 400 to 600°C temperature while increasing the temperature at 200 to 400°C/hr. In addition, although the sintering temperature depends on the glass powder used, sintering should be done at an appropriate temperature where the pattern is not damaged and the shape of the glass powder does not remain.

[0056] If it is sintered at a temperature lower than the appropriate temperature, unevenness of the upper portion of the cell walls and porosity become big, or the lifespan of electric discharge becomes short, or it tends to cause mistaken electric discharge.

[0057] On the other hand, if it is lower than appropriate temperature, shape at formation of pattern is damaged. So, upper portion of parting walls become round, or the wall height will be extremely low, and the desired height cannot be attained.

[0058] Furthermore, an intermediate heating process at 50 to 300°C can be used between the main processes such as exposing, development, and sintering, in order to promote drying or pre-reactions.

### [0059]

#### (examples of practice)

In the following, this invention is going to be explained more specifically using examples of practice. However, this invention is not limited to only these examples. Unless stated otherwise, all concentrations (%) in the examples of practice and examples of comparison are weight %.

### [0060]

#### Glass powder (1):

composition:  $\text{Li}_2\text{O}$  7 %,  $\text{SiO}_2$  22 %,  $\text{B}_2\text{O}_3$  32 %

$\text{BaO}_4$  5 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  22 %,  $\text{ZnO}$  2 %

$\text{MgO}$  6 %,  $\text{CaO}$  4 %

Thermal property: glass transition point 491°C, softening point 528°C

The coefficient of thermal expansion  $74 \times 10^{-7}/\text{K}$

Particle diameter: D10 0.9  $\mu\text{m}$

D 50 2.6  $\mu\text{m}$   
 D 90 7.5  $\mu\text{m}$   
 maximum particle diameter: 22.0  $\mu\text{m}$   
 Relative surface area: 1.92  $\text{m}^2/\text{g}$   
 Refractive index: 1.59 (g line 436 nm)  
 Relative weight: 2.54

Glass powder (2)  
 composition:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  38%,  $\text{SiO}_2$  7 %,  $\text{B}_2\text{O}_3$  19 %  
 $\text{BaO}$  12 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4 %,  $\text{ZnO}$  20 %  
 Thermal property: glass transition point 475°C, softening point 515°C  
 The coefficient of thermal expansion ( $\alpha_{50 \text{ to } 400}$ )  $75 \times 10^{-7}/\text{K}$   
 Particle diameter:  
 D 50 2.5  $\mu\text{m}$   
 D 90 3.9  $\mu\text{m}$   
 maximum particle diameter: 6.5  $\mu\text{m}$   
 Relative weight: 4.61  
 Polymer: ethyl cellulose  
 Solvent: terpineol  
 Plasticizer: dibutyl phthalate  
 Monomer: trimethylol propane triacrylate  
 Polymerization initiator: benzoyl oxide

#### Example of practice 1

First, a grinder was used to make a stripe shaped mold with 200  $\mu\text{m}$  pitch, 30  $\mu\text{m}$  width, and 200  $\mu\text{m}$  height on an aluminum substrate. Next, silicon resin was used to fill the original mold, and a silicon mold 300 mm square with stripes with 200  $\mu\text{m}$  pitch, 30  $\mu\text{m}$  linear width, and 200  $\mu\text{m}$  height was manufactured. This was used as the mother mold for the cell walls. Taper ends were formed on the original mold. The tapered part was 3 mm long at the ends of the silicon mother mold.

[0061] Next, 800 g of glass powder (1), 200 g of polymer, 50 g of plasticizer, and 250 g of solvent were mixed. They were mixed and dispersed using three rollers, and paste for cell walls with 9500 cps viscosity was manufactured.

[0062] Next, this paste for cell walls was used to fill the silicon mold using a doctor blade coater. After that, the mold was transferred to a 400 mm square glass substrate. The silicon mold was removed, and the cell wall pattern was formed.

[0063] Next, glass substrate with the cell wall pattern was sintered at 570°C for 15 minutes in air, and cell walls with 200  $\mu\text{m}$  pitch, 30  $\mu\text{m}$  width, and 200  $\mu\text{m}$  height were formed.

[0064] The sectional shape of the end of the cell wall pattern was observed by scanning electron microscope (S-2400 manufactured by Hitachi).

[0065] As a result, X is 2.4 mm, Y is 120  $\mu\text{m}$ , and X/Y = 20. This is in the range of this invention. In addition, there was no delamination or swelling at ends of cell walls.

[0066]

### example of practice 2

First, stripe shaped grooves with 200  $\mu\text{m}$  pitch, 30  $\mu\text{m}$  width, and 200  $\mu\text{m}$  height were etched on a 1 mm thick copper plate to form a mother mold. Etching was done so that the grooves that form the ends of the cell walls were a shallow tapered shape.

[0067] Next, 800 g of glass powder (2), 150 g of polymer, 50 g of plasticizer, 100 g of monomer, 10 g of polymerization initiator, and 250 g of solvent were mixed. They were mixed and dispersed using three rollers, and a paste for cell walls with 85 Pa·s viscosity was manufactured.

[0068] Next, this paste for cell walls was used to fill the mother mold using a doctor blade coater. After that, it was pressed on the 400 mm square glass substrate, and it was heated to 100°C for 30 minutes.

[0069] Next, the mother mold was removed, and a cell wall pattern was formed.

[0070] As a result of sintering as in example of practice 1, X is 2 mm, Y is 100  $\mu\text{m}$ , X/Y = 20. This is in the range of this invention. In addition, there was no delamination or swelling at ends of cell walls, which was good.

### Example of practice 3

[0071] First, 800 g of glass powder (2), 150 g of polymer, 50 g of plasticizer, 100 g of monomer, 10 g of polymerization initiator, and 250 g of solvent were mixed. They were mixed and dispersed using three rollers, and a paste for cell walls with 8500 cps viscosity was manufactured.

[0072] Next, this paste for cell walls was applied on glass substrate using a doctor blade so the paste would be 200  $\mu\text{m}$  thickness.

[0073] Next, a mother mold with a 10 degree taper at the end of the stripe shaped grooves was etched on a 1 mm thick copper plate. The grooves had with 200  $\mu\text{m}$  pitch, 30  $\mu\text{m}$  width, and 200  $\mu\text{m}$  height. This mother mold was pressed onto paste which had been applied on the glass substrate. While under pressure, it was heated to 80°C. After that, the mother mold was removed, and a cell wall pattern was formed.

[0074] As a result of sintering as in example of practice 1, X is 2 mm, Y is 100  $\mu\text{m}$ , X/Y = 20. This is in the range of this invention. In addition, there was no delamination or swelling at ends of cell walls, which was good.

[0075]

Example of comparison 1

Except that the ends of the silicon mold used in example of practice 1 were changed to a right angle shape, cell walls was formed the same as example of practice 1.

[0076] When the photo-sensitive paste for cell walls was applied by screen printing, the length of the tapered edges of the coating was changed to 35  $\mu\text{m}$ . Except for this change, it was the same as example of practice 1.

[0077] Since this paste would shrink to 63 % during sintering, if there is no delamination or swelling, the sintered shape would be  $X = 35 \mu\text{m}$ ,  $Y = 100 \mu\text{m}$ , and  $H/Y = 0.35$  after sintering. However, as a result of sintering under the same conditions as example of practice 1, 70  $\mu\text{m}$  delamination was produced at the ends of the cell walls.

[0078]

Example of comparison 2

Except that the mother mold in example of practice 2 was changed to have right angled ends, cell walls were formed the same as example of practice 2.

[0079] Since this paste would shrink to 63 % during sintering, if there is no delamination or swelling, the sintered shape will be  $X = 35 \mu\text{m}$ ,  $Y = 100 \mu\text{m}$ , and  $H/Y = 0.35$  after sintering. However, as a result of sintering under the same conditions as example of practice 1, 90  $\mu\text{m}$  delamination was produced at the ends of the cell walls.

[0080]

(Effects of this invention)

The plasma display in this invention has the following characteristics: This plasma display forms cell walls 2 using a mother mold and glass paste which mainly consists of glass powder and an organic component on a glass substrate 1. The ends of the cell walls are tapered. The height (X) of the cell walls and length (Y) of the tapered part satisfy the following formula:

$$1 \leq X / Y \leq 100$$

Therefore, it has good bonding with the substrate and also has a good balance of stress during sintering shrinkage. Thus, it makes a high-precision plasma display which is free of delamination and swelling at the ends of the cell walls with less extraneous electrical discharge.

(Simple explanation of figures)

Figure 1: cross section of one example of the plasma display of this invention.

Figure 2: shows the height (Y) of the cell walls of this invention and length (X) of the tapered part of the cell walls.

Figure 3: side view of cell walls which shows delamination after sintering in a former plasma display.

Figure 4: side view of cell walls which shows swelling of the cell walls after sintering in a former plasma display.

Figure 5: section of a mother mold for cell walls used for manufacturing the plasma display in this invention.

(Explanation of symbols)

- 1, 1', 1'': glass substrate
- 2, 2', 2'': cell walls
- 3: grooves in the mother mold for cell walls
- 4: ends of the grooves in the mother mold for cell walls

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開号

特開平11-339668

(43)公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl.  
H 01 J 11/02  
9/02  
17/04

識別記号

F I  
H 01 J 11/02  
9/02  
17/04

B  
F

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全8頁)

(21)出願番号

特願平10-146273

(22)出願日

平成10年(1998)5月27日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 井口 雄一朗

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 堀内 健

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 出口 雄吉

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

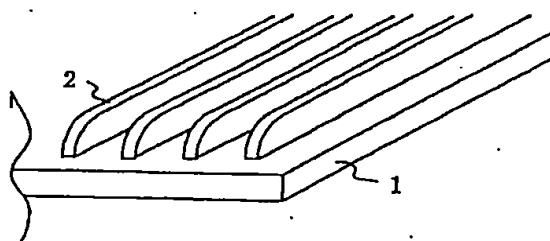
(54)【発明の名称】 プラズマディスプレイおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】端部の跳ね上がり、盛り上がりのない隔壁を有するプラズマディスプレイを提供する。

【解決手段】ガラス基板1上に、主としてガラス粉末と有機成分とからなるガラスペーストにより隔壁母型を用いて隔壁2を形成したプラズマディスプレイであつて、隔壁の長手方向端部にテーパー部を有し、隔壁の高さ(Y)と隔壁のテーパー部の長手方向の長さ(X)が次式を満足するプラズマディスプレイとする。

$$1 \leq X / Y \leq 100$$



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ガラス基板上に、主としてガラス粉末と有機成分とからなるガラスペーストにより隔壁母型を用いて隔壁を形成したプラズマディスプレイであって、隔壁の長手方向端部にテーパー部を有し、隔壁の高さ(Y)と隔壁のテーパー部の長手方向の長さ(X)が次式を満足することを特徴とするプラズマディスプレイ。

$$1 \leq X/Y \leq 100$$

【請求項2】テーパー部の傾斜角が5~60度であることを特徴とする請求項1記載のプラズマディスプレイ。

【請求項3】テーパー部の長手方向の長さが0.5~5mmであることを特徴とする請求項1または2記載のプラズマディスプレイ。

【請求項4】主としてガラス粉末と有機成分とからなるガラスペーストをストライプ状の溝を形成した隔壁母型に充填する工程、隔壁母型のガラスペースト充填面をガラス基板に押しあてる工程、隔壁母型の溝に充填されているガラスペーストをガラス基板上に転写する工程、ガラス基板上に転写されたガラスペーストを400~600℃で焼成する工程とをこの順で含むプラズマディスプレイの製造方法において、隔壁母型に形成された溝の長手方向端部が深さ方向にテーパーを持つ形状であることを特徴とするプラズマディスプレイの製造方法。

【請求項5】主としてガラス粉末と有機成分とからなるガラスペーストを、ガラス基板に一部もしくは全面に一定の膜厚で塗布する工程、ガラス基板の塗布面にストライプ状の溝を形成した隔壁母型を押し当て隔壁母型の形状を塗布面に転写して隔壁を成形する工程、ガラス基板上に転写されたガラスペーストを400~600℃で焼成する工程とを、この順で含むプラズマディスプレイの製造方法において、該隔壁母型に形成された溝の長手方向端部が深さ方向にテーパーを持つ形状であることを特徴とするプラズマディスプレイの製造方法。

【請求項6】隔壁母型の材質が高分子樹脂もしくは金属であることを特徴とする請求項4または5記載のプラズマディスプレイの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイおよびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】プラズマディスプレイ、プラズマディスプレイパネル(PDP)は液晶パネルに比べて高速の表示が可能であり、かつ大型化が容易であることから、OA機器および広報表示装置などの分野に浸透している。また、高品位テレビジョンの分野などでの進展が非常に期待されている。

【0003】このような用途の拡大にともなって、繊細で多数の表示セルを有するカラーPDPが注目されている。PDPは、前面ガラス基板と背面ガラス基板との間

に備えられた放電空間内で対向するアノードおよびカソード電極間にプラズマ放電を生じさせ、上記放電空間内に封入されているガスから発生した紫外線を、放電空間内に設けた蛍光体にあてることにより表示を行うものである。この場合、放電の広がりを一定領域に押さえ、表示を規定のセル内で行わせると同時に、均一な放電空間を確保するために隔壁(障壁、リブともいう)が設けられている。

【0004】上記の隔壁は、おおよそ幅30~80μm、高さ70~180μmであるが、通常は前面ガラス基板や背面ガラス基板にガラスからなる絶縁ペーストをスクリーン印刷法で印刷・乾燥し、この印刷・乾燥工程を10数回繰り返して所定の高さに形成する。

【0005】また、特開平1-296534号公報、特開平2-165538号公報、特開平5-342992号公報、特開平6-295676号公報、特開平8-50811号公報では、隔壁を感光性ペーストを用いてフォトリソグラフィー技術により形成する方法が提案されている。

【0006】さらに、特開平9-134676号公報では、ガラス粉末とバインダーとの混合物を隔壁用の凹部を有する成型型中に充填して得た成型体と、ガラス基板とを一体化してなるプラズマディスプレイ表示用基板が提案されている。

【0007】上記のいずれの方法においても、ガラスからなる絶縁性のペースト状物を隔壁パターン形状に形成した後、焼成することにより隔壁を形成する。しかしながらこれらの方法では、図3に示されるように、隔壁2'の長手方向端部において、隔壁上部と下部の焼成収縮差により、下部がガラス基板1'から離れて跳ね上がったり、図4に示されるように、ガラス基板1''に接着したままであっても隔壁2''上部が盛り上がるという問題があった。

【0008】この跳ね上がりまたは/および盛り上がりが隔壁の端部にあると、前面板と背面板を合わせてパネルを形成した際に、背面板の隔壁頂部と前面板の間にギャップが生じる。このギャップにより、放電時にクロストークを発生させ、映像に乱れを生じさせる問題があった。

【0009】上記した隔壁の跳ね上がり、盛り上がりを防止する方法として、特開平6-150828号公報には隔壁を多層構造にして、上層と下層の組成を変え、下層に上層よりも低融点のガラスを設ける方法が、また、特開平6-150831号公報には、端部の下地にアンダーガラス層を設ける方法が提案されている。しかしながら、いずれの方法においても隔壁と下地の接着力をあげることができても収縮応力差をなくすことはできず、盛り上がりを防ぐには十分でなかった。

【0010】さらに特開平6-150832号公報では、隔壁端部を階段状にする方法が記載されているが、

端部が直角形状となっているため、収縮応力差をなくすことはできず、盛り上がりを防ぐには十分でなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、隔壁端部の跳ね上がりおよび盛り上がりがなく、クロストークの少ない高精細のプラズマディスプレイを提供することをその目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、ガラス基板上に、主としてガラス粉末と有機成分とからなるガラスペーストにより隔壁母型を用いて隔壁を形成したプラズマディスプレイであって、隔壁の長手方向端部にテーパー部を有し、隔壁の高さ（Y）と隔壁のテーパー部の長手方向の長さ（X）が次式を満足することを特徴とするプラズマディスプレイによって達成することができる。

【0013】 $1 \leq X/Y \leq 100$

なお、本発明におけるプラズマディスプレイとは、隔壁で区切られた放電空間内において放電することにより表示を行うディスプレイを指し、上記したAC方式プラズマディスプレイ以外にも、プラズマアドレス液晶ディスプレイをはじめとする各種ディスプレイを含むものとする。

【0014】

【発明の実施の形態】図1は、本発明のプラズマディスプレイにおける隔壁の長手方向端部の一例を示す斜視図であり、ガラス基板1上に、隔壁2が形成されている。本発明においては、該隔壁の長手方向端部をテーパー形状とすることによって、隔壁の上部と下部の焼成収縮差に起因する隔壁の跳ね上がり、盛り上がりを防止することを可能としたものである。

【0015】なおテーパー部は、隔壁の長手方向の両端部に形成することが、パネル封着時の前面板と背面板間のギャップムラをなくす上で好ましい。

【0016】テーパー形状は(1)直線状、(2)上に凸の曲線、(3)下に凸の曲線および(4)複数の直線を連結したものなど、どのような形状であっても、隔壁の長手方向最端部に向かって高さが低くなる傾斜がついているものであればよい。

【0017】さらに、隔壁端部のテーパー部を除く部分の隔壁の高さは $50 \mu m$ 以下が好ましい。 $50 \mu m$ 以下であると盛り上がりが小さく、20インチ以上のパネルを形成した場合は、パネルが大気圧に押され、前面板と隔壁が密着し、クロストークが一層起こりにくくなる。

【0018】本発明においては、隔壁の高さ（Y）と隔壁のテーパー部の長手方向の長さ（X）が $1 \leq X/Y \leq 100$ の関係を満足すること必要がある。つまり、隔壁高さよりも長いテーパー形状を形成することが、盛り上がりや跳ね上がりのない隔壁を形成できる。なお、図2は、隔壁のテーパー部の長手方向の長さ（X）、隔壁の

高さ（Y）について説明する図であり、図2に示すとおり、隔壁の高さ（Y）はテーパー部を除いた部分の隔壁2の平均高さであり、隔壁のテーパー部の長手方向の長さ（X）はストライプ状隔壁の長手方向の断面において、隔壁高さが低くなり始める点から隔壁の最端部までの距離である。

【0019】 $X/Y$ が1未満では、焼成時の収縮による応力緩和の点で好ましくない。また、100を越えると、テーパー部分が大きくなり過ぎて、放電空間が減少する。この結果、表示可能なディスプレイ部分が小さくなり好ましくない。

【0020】テーパーの部分は、当然所望の隔壁高さよりも低く、画像乱れを生じることから、放電領域には使えない。よって自ずとXの上限が決まり、10mm以下が好ましい。より好ましくは、5mm以下である。また、0.5mm未満の場合はテーパーを形成することによる跳ね上がり抑制や盛り上がり抑制に対する効果が少ないので、Xは0.5~10mmが好ましく、0.5~5mmであることがより好ましい。

【0021】また隔壁のテーパー部の傾斜角が5~60度であることが好ましい。5未満ではテーパー部分が長くなりすぎると、パネル設計上好ましくなく、60度を越えると焼成時のハガレを十分抑制できない。また、より好ましい範囲としては、20~50度である。

【0022】なお上記範囲は隔壁形状に関するものであるが、焼成前の隔壁パターン形状範囲も自ずと決まってくる。例えば隔壁パターンの高さをy、テーパーを形成している底辺の長さをx、収縮率をrとすると、 $X=x$ 、 $Y=y \times r$ となり、これを上記1.  $0 \leq X/Y$ に当てはめると $x/y \geq 1.0r$ となる。

【0023】なお本発明において、テーパー形状の測定は、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡、またはレーザー顕微鏡を用いて行うことができる。

【0024】たとえば、走査電子顕微鏡（HITACHI I-S-2400等）を用いる場合は次のような方法で測定できる。隔壁端部が正確にでるように切断し、観察が可能なサイズに加工する。測定倍率は、テーパー形状が視野にはいるところを選ぶ。そしてテーパー形状と同等の大きさの標準試料で縮尺を校正した後に写真を撮影する。図2で示されるXとYの長さを測定し、縮尺から形状を算出する。

【0025】また非破壊で測定を行う場合は、レーザーフォーカス変位計（たとえば（株）キーエンス社製 LT-8010）を用いてもよい。この場合も同様に標準試料で校正を行った後、測定を行うのが好ましい。この際、レーザーの測定面が隔壁のストライプ方向と平行になっていることを確認することが、正確な測定をするため好ましい。

【0026】さらに、本発明のプラズマディスプレイに形成された隔壁の比重は2~3.3であることが好まし

い。2未満にするためには、ガラス材料に酸化ナトリウムや酸化カリウムなどのアルカリ金属の酸化物を多く含ませなければならず、放電中に蒸発して放電特性を低下させる要因となるため、好ましくない。3.3を越えると、大画面化した時ディスプレイが重くなったり、自重で基板に歪みを生じたりするので好ましくない。

【0027】次に本発明のプラズマディスプレイの製造方法について説明する。

【0028】本発明のプラズマディスプレイの製造方法としては、例えば、主としてガラス粉末と有機成分とかなるガラスベーストをストライプ状の溝を形成した隔壁母型に充填する工程、該隔壁母型のガラスベースト充填面をガラス基板に押しあてる工程、隔壁母型の溝に充填されているガラスベーストをガラス基板上に転写する工程、400～600℃で焼成する工程とをこの順で含むプラズマディスプレイの製造方法において、該隔壁母型に形成された溝の長手方向端部が深さ方向にテーパーを持つ形状とする方法が挙げられる。

【0029】すなわち、予め隔壁パターンに対応する溝を隔壁母型に形成し、これに隔壁用ガラスベーストを充填し、該ベーストを隔壁母型からガラス基板上に転写して、隔壁パターンを形成する方法である。この方法においては、ガラスベーストを隔壁母型中に充填した後に、ガラス基板上に転写して隔壁パターンを形成するが、転写する際に圧力を加えて転写することによって、転写欠陥が生じにくくなる。また、加熱しながら転写することによって、隔壁母型からのベーストの脱離が容易になる。さらに、ガラスベースト中の有機成分が熱重合する成分を含有する場合、重合収縮による体積変化が生じるため、隔壁型の剥離が容易になる。

【0030】本発明のプラズマディスプレイのもう一つの好ましい製造方法として、主としてガラス粉末と有機成分とかなるガラスベーストを、ガラス基板に一部もしくは全面に一定の膜厚で塗布する工程、ガラス基板の塗布面にストライプ状の溝を形成した隔壁母型を押し当てて隔壁母型の形状を塗布面に転写して隔壁を成形する工程、400～600℃で焼成する工程とを、この順で含むプラズマディスプレイの製造方法において、該隔壁母型に形成された溝の長手方向端部が深さ方向にテーパーを持つ形状とする方法が挙げられる。

【0031】この製造方法は、隔壁用のガラスベーストを、予めガラス基板の一部もしくは全面に均一塗布し、このベースト塗布層に隔壁母型を押し当て、不要な部分のガラスベーストを取り除くことにより、隔壁パターンを形成する方法である。ガラスベーストをガラス基板に均一に塗布する方法は特に限定されないが、スクリーン印刷法やダイコーターやロールコーティングを用いたコーティング法などが好ましく挙げられる。

【0032】図5は上記した各製造方法に好ましく使用される隔壁母型の断面図であり、隔壁母型に形成された

溝3の長手方向端部4がテーパー形状となっている。該隔壁母型を構成する材質としては、高分子樹脂もしくは金属が好ましく挙げられるが、最初に述べた製造方法においては、シリコーンゴム製の隔壁母型を好ましく用いることができ、また後述した製造方法においては、金属板をバーンエッティングや研磨剤を用いたバーン研削等によって作製した隔壁母型を好ましく用いることができる。

【0033】本発明において使用されるガラスベーストは、ガラス粉末を有機成分と混練したベーストであり、プラズマディスプレイやプラズマアドレス液晶ディスプレイの隔壁に用いる場合は、ガラス転移点、軟化点の低いガラス基板上にパターン形成するため、ガラス粉末を、ガラス転移点が400～550℃、軟化点が450～580℃のガラス材料で構成されるものとすることが好ましい。ガラス転移点が550℃、軟化点が580℃より高いと、高温で焼成しなければならず、焼成の際に基板に歪みが生じることがある。またガラス転移点が400℃、軟化点が450℃より低い材料は緻密な隔壁層が得られず、隔壁の剥がれ、断線、蛇行の原因となることがある。

【0034】なお本発明においてガラス転移点、軟化点は次の方法で測定される値を意味するものとする。すなわち、示差熱分析(DTA)法を用いて、ガラス試料100mgを20℃/分で空気中で加熱し、横軸に温度、縦軸に熱量をプロットし、DTA曲線を描く。DTA曲線より、ガラス転移点と軟化点を読みとる。

【0035】さらに、基板ガラスに用いられる一般的な高歪点ガラスの熱膨張係数が80～90×10<sup>-7</sup>/Kであることから、基板のそり、パネル封着時の割れ防止する点、隔壁の剥がれや断線を防ぐ点から、上記ガラス材料の50～400℃の熱膨張係数( $\alpha_{50\sim400}$ )が50～90×10<sup>-7</sup>/K、特に、60～90×10<sup>-7</sup>/Kであることが好ましい。

【0036】具体的なガラス粉末の組成としては、酸化鉛、酸化ビスマス、酸化亜鉛のような金属酸化物を合計で30～90重量%含有するガラス粉末を挙げることができる。30重量%未満の場合は軟化点のコントロールが難しく、90重量%を超えると、ガラスの安定性が低くなり、ベーストの保存安定性が低下する傾向がある。

【0037】また、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウムのようなアルカリ金属酸化物を合計で2～10重量%含有するガラスであると、軟化点や熱膨張係数のコントロールが容易になる。2重量%より小さい時は、軟化点の制御が難しくなる。10重量%より大きい時は、放電時にアルカリ金属酸化物の蒸発によって輝度低下をもたらす。特にアルカリ金属酸化物の添加量はベーストの安定性の点から、8重量%より小さいことが好ましく、より好ましくは6重量%以下である。

【0038】さらに、上記した酸化鉛、酸化ビスマス、

酸化亜鉛のような金属酸化物と、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウムのようなアルカリ金属酸化物の両方を含有するガラスを用いることによって、より低いアルカリ含有量で軟化点や線熱膨張係数のコントロールが容易になる。

【0039】その他、ガラス粉末中に、酸化アルミニウム、酸化バリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムなどを添加することができる。上記ガラス粉末の粒子径は、作製しようとする隔壁の線幅や高さを考慮して選ばれるが、50体積%粒子径（平均粒子径D50）が1～6μm、最大粒子径サイズが30μm以下、比表面積1.5～4m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。より好ましくは10体積%粒子径（D10）0.4～2μm、50体積%粒子径（D50）1.5～6μm、90体積%粒子径（D90）4～15μm、最大粒子径サイズが25μm以下、比表面積1.5～3.5m<sup>2</sup>/gである。さらに好ましくはD50が2～4μm、比表面積1.5～3m<sup>2</sup>/gである。

【0040】ここで、D10、D50、D90は、それぞれ、粒径の小さいガラス粉末から10体積%、50体積%、90体積%のガラスの粒子径である。

【0041】粒子径の測定方法は特に限定しないが、レーザー回折・散乱法を用いるのが、簡便に測定できるので好ましい。たとえば、粒度分布計HRA9320-X100（マイクロトラック社製）を用いた場合の測定条件は下記の通りである。

【0042】試料量 : 1g

分散条件 : 精製水中で1～1.5分間超音波分散、分散しにくい場合は0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中で行う。

【0043】さらに、ガラスベースト中に軟化点が550～1200℃、さらに好ましくは650～800℃であるフィラーを3～60重量%含ませてもよい。これにより、パターン形成後の焼成時の収縮率が小さくなり、パターン形成が容易になり、焼成時の形状保持性が向上する。

【0044】フィラーとしては、チタニア、アルミナ、チタン酸バリウム、ジルコニアなどのセラミックスや酸化珪素、酸化アルミニウムを15重量%以上含有する高融点ガラス粉末が好ましい。好ましい例として、以下の組成を含有するガラス粉末を挙げることができる。

【0045】

酸化珪素 : 25～50重量%

酸化ホウ素 : 5～20重量%

酸化アルミニウム : 25～50重量%

酸化バリウム : 2～10重量%

フィラーの粒子径としては、平均粒子径1～6μmのものが好ましい。また、D10（10体積%粒子径）0.4～2μm、D50（50体積%粒子径）: 1～3μm、D90（90体積%粒子径）: 3～8μm、最大粒

子サイズ: 10μm以下の粒度分布を有するものを使用することがパターン形成を行う上で好ましい。より好ましくはD90は3～5μm、最大粒子サイズ5μm以下である。D90が3～5μmの細かい粉末であることが、焼成収縮率を低くし、かつ気孔率が低い隔壁を作製する点で優れていることから好ましい。また隔壁上部の長手方向の凹凸が±2μm以下となり平坦性の優れた隔壁となる。フィラーに大きい粒径の粉末を用いると、気孔率が上昇するばかりでなく、隔壁上部の凹凸が大きくなり、誤放電を引き起こす傾向があり好ましくない。

【0046】また、ガラスベースト中に含まれる有機成分としては、エチルセルロースに代表されるセルロース化合物、ポリイソブチルメタクリレートに代表されるアクリルポリマーなどを用いることができる。また、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、α-メチルスチレン重合体、ブチルメタクリレート樹脂などがあげられる。

【0047】その他、ガラスベーストには、必要に応じて各種添加剤を添加することができ、粘度を調整したい場合は、有機溶媒を加えてもよい。このとき使用される有機溶媒としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、γ-ブチロラクトン、プロモベンゼン、クロロベンゼン、ジブロモベンゼン、ジクロロベンゼン、ブロモ安息香酸、クロロ安息香酸、テルビネオールなどこれらの中の1種以上を含有する有機溶媒混合物が用いられる。

【0048】ガラスベーストは、例えば、上記した無機微粒子、有機成分、有機溶媒、その他必要に応じて添加される増粘剤、可塑剤および沈殿防止剤などの添加物を3本ローラー混練機等で混練することにより製造でき、その粘度は添加割合によって適宜調整されるが、その範囲は2000～20万cps（センチ・ポイズ）である。ガラス基板上に隔壁パターンを転写した後の形状保持性を高くするためには、1万～10万cpsが好ましい。

【0049】さらに本発明においては、隔壁形成前に予めガラス基板上に誘電体層を設けると、隔壁の密着性が増大して剥がれが一層抑制される点で好ましい。

【0050】この時、誘電体層の厚みは、5～20μm、より好ましくは8～15μmであることが均一な誘電体層を形成できる点で好ましい。厚みが20μmを越えると、焼成の際、脱媒が困難でありクラックが生じやすく、またガラス基板へかかる応力が大きいために基板が反る等の問題が生じることがある。また、5μm未満では厚みの均一性を保持しにくい。

【0051】誘電体層を形成する場合、特に、誘電体層用塗布膜（以下塗布膜と記載する）上に隔壁パターンを形成した後、隔壁パターンと塗布膜を同時に焼成することにより形成すると、塗布膜と隔壁の脱バインダーが同時ににおこるため、隔壁の脱バインダーによる収縮応力が緩和され、隔壁パターンと塗布膜の焼成を別々に行つた場合よりも一層剥がれや断線を防止できる。さらに、隔壁と塗布膜を同時に焼成すると、工程数が少なくて済むという利点がある。

【0052】また誘電体層は、50～400°Cの範囲の熱膨張係数 $\alpha_{50\sim400}$ の値が、 $70\sim85\times10^{-7}/K$ 、より好ましくは $72\sim80\times10^{-7}/K$ であるガラスを主成分とすることが、基板ガラスの熱膨張係数と整合し、焼成の際にガラス基板にかかる応力を減らす点で好ましい。 $85\times10^{-7}/K$ を越えると、誘電体層の形成面側に基板が反るような応力がかかり、 $70\times10^{-7}/K$ 未満では誘電体層のない面側に基板が反るような応力がかかる。このため、基板の加熱、冷却を繰り返すと基板が割れる場合がある。また、前面基板との封着の際、基板の反りのために両基板が平行にならず封着できない場合もある。

【0053】さらに誘電体層の気孔率が10%より大きいと、密着強度が低下するのに加え、強度の不足、また放電時に気孔から排出されるガス、水分の吸着による輝度低下などの発光特性低下の原因になる。パネルの放電寿命、輝度安定性などの発光特性を考慮すると、さらに好ましくは1%以下がよい。

【0054】上記した各製造方法において、ガラス基板上に形成された隔壁パターンは、400～600°Cで焼成され隔壁となる。焼成雰囲気や、温度はペーストや基板の種類によって異なるが、空気中、窒素、水素等の雰囲気中で焼成する。焼成炉としては、バッチ式の焼成炉やベルト式の連続型焼成炉を用いることができる。

【0055】より具体的には、昇温速度200～400°C/時間で400～600°Cの温度とし、この温度を10～60分間保持して焼成を行う。なお焼成温度は用いるガラス粉末によって決まるが、パターン形成後の形が崩れず、かつガラス粉末の形状が残らない適正な温度で焼成するのが好ましい。

【0056】適正温度より低いと、気孔率、隔壁上部の凹凸が大きくなり、放電寿命が短くなったり、誤放電を起こしやすくなったりするため好ましくない。

【0057】また適正温度より高いとパターン形成時の形状が崩れ、隔壁上部が丸くなったり、極端に高さが低くなり、所望の高さが得られないため、好ましくない。

【0058】また、上記した塗布や露光、現像、焼成の各工程中に、乾燥、予備反応の目的で、50～300°C加熱工程を導入してもよい。

【0059】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて、具体的に

説明する。ただし、本発明はこれに限定はされない。なお、実施例、比較例中の濃度（%）は特にことわらない限り重量%である。本発明の実施例および比較例に使用した材料を以下に示す。

【0060】ガラス粉末（1）：

・組成：Li<sub>2</sub>O 7%、SiO<sub>2</sub> 22%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 32%、BaO<sub>4</sub> 5%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 22%、ZnO 2%、MgO 6%、CaO 4%

・熱物性：ガラス転移点491°C、軟化点528°C、熱膨張係数 $74\times10^{-7}/K$

・粒径：D10 0.9 μm

D50 2.6 μm

D90 7.5 μm

最大粒径 22.0 μm

・比重：2.54

ガラス粉末（2）：

・組成：Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 38%、SiO<sub>2</sub> 7%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19%、BaO 12%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4%、ZnO 20%

・熱物性：ガラス転移点475°C、軟化点515°C、熱膨張係数（ $\alpha_{50\sim400}$ ） $75\times10^{-7}/K$

・粒径：D10 0.9 μm

D50 2.5 μm

D90 3.9 μm

最大粒径 6.5 μm

・比重：4.61

ポリマー：エチルセルロース

溶媒：テルビネオール

可塑剤：ジブチルフタレート

モノマー：トリメチロールプロパントリアクリレート

重合開始剤：ベンゾイルオキサイド

実施例1

まず、アルミ基板上に、研削装置でピッチ200 μm、線幅30 μm、高さ200 μmのストライプ状の隔壁母型を形成した。該母型にシリコーン樹脂を充填して、ピッチ200 μm、線幅30 μm、高さ200 μmのストライプ状の溝が形成されたシリコーン型（サイズ300 mm角）を作成した。隔壁母型端部にテーパーを形成し、該シリコーン型の端部3mmの長さにわたってテーパー形状になるように作成した。

【0061】次に、ガラス粉末（1）800g、ポリマー200g、可塑剤50g、溶媒250gを混合して、3本ローラで混合・分散して、粘度9500 cpsの隔壁用ペーストを作成した。

【0062】シリコーン型にドクターブレードコーナーを用いて該ペーストを充填した後、400mm角のガラス基板上に転写してシリコーン型を剥離することによって、隔壁パターンを形成した。

【0063】次に、隔壁パターンを形成したガラス基板を、空気中において570°Cで15分間焼成することに

より、ピッチ  $200 \mu\text{m}$ 、線幅  $30 \mu\text{m}$ 、高さ  $200 \mu\text{m}$  の隔壁を形成した。

【0064】形成した隔壁端部の断面形状を、走査型電子顕微鏡 (HITACHI 製 S-2400) で観察した。

【0065】その結果、 $X$  が  $2.4 \text{ mm}$ 、 $Y$  が  $120 \mu\text{m}$ 、 $X/Y = 20$  であり、隔壁端部に跳ね上がり、盛り上がりなく良好なものであった。

【0066】実施例2

まず、厚み  $1 \text{ mm}$  の銅板上にエッティング法でピッチ  $200 \mu\text{m}$ 、線幅  $30 \mu\text{m}$ 、高さ  $200 \mu\text{m}$  のストライプ状の溝を形成した隔壁母型を作成した。エッティングする際に隔壁型の端部の溝がテーパー状に浅くなるようにエッティングを行った。

【0067】次に、ガラス粉末 (2)  $800 \text{ g}$ 、ポリマー  $150 \text{ g}$ 、可塑剤  $50 \text{ g}$ 、モノマー  $100 \text{ g}$ 、重合開始剤  $10 \text{ g}$ 、溶媒  $250 \text{ g}$  を混合して、3本ローラで混合・分散して、粘度  $85 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  の隔壁用ペーストを作成した。

【0068】隔壁母型にドクターブレードコーティング用いて該ペーストを充填した後、 $400 \text{ mm}$  角のガラス基板上に押しあてて、 $100^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱した。

【0069】次に、隔壁母型を剥離することによって、隔壁パターンを形成した。

【0070】実施例1と同様に焼成した結果、 $X$  が  $2 \text{ mm}$ 、 $Y$  が  $100 \mu\text{m}$ 、 $X/Y = 20$  であり、隔壁端部に跳ね上がり、盛り上がりなく良好なものであった。

【0071】実施例3

まず、ガラス粉末 (2)  $800 \text{ g}$ 、ポリマー  $150 \text{ g}$ 、可塑剤  $50 \text{ g}$ 、モノマー  $100 \text{ g}$ 、重合開始剤  $10 \text{ g}$ 、溶媒  $250 \text{ g}$  を混合して、3本ローラで混合・分散して、粘度  $8500 \text{ cP s}$  の隔壁用ペーストを作成した。

【0072】ガラス基板上にドクターブレードコーティング用いて該ペーストを厚み  $200 \mu\text{m}$  になるように塗布した。

【0073】次に、厚み  $1 \text{ mm}$  の銅板上にエッティング法でピッチ  $200 \mu\text{m}$ 、線幅  $30 \mu\text{m}$ 、高さ  $200 \mu\text{m}$  のストライプ状の溝を形成した端部に角度  $10^\circ$  のテーパーを持つ隔壁母型をガラス基板上に塗布したペーストに押しあてて、加圧プレスしながら  $80^\circ\text{C}$  に加熱した。その後に隔壁母型を取り外して隔壁パターンを形成した。

【0074】実施例1と同様に焼成した結果、 $X$  が  $2 \text{ mm}$ 、 $Y$  が  $100 \mu\text{m}$ 、 $X/Y = 20$  であり、隔壁端部に跳ね上がり、盛り上がりなく良好なものであった。

【0075】比較例1

実施例1における隔壁母型の端部を直角形状にした後、

該母型をもとに作製したシリコーン型を用いた以外は、実施例1と同様にして隔壁を形成した。

【0076】隔壁用感光性ペーストをスクリーン印刷で塗布する際、塗布端部のテーパーを形成している部分の長さを  $35 \mu\text{m}$  にした以外は実施例1と同様に行つた。

【0077】本ペーストの塗布膜は焼成により、 $63\%$  に収縮するため、盛り上がりなく焼成できれば、焼成後は  $X = 35 \mu\text{m}$ 、 $Y = 100 \mu\text{m}$  となり、 $X/Y = 0.35$  となる形状である。しかし、実施例1と同様に焼成した結果、 $70 \mu\text{m}$  の跳ね上がりが生じた。

【0078】比較例2

実施例2における隔壁母型の端部を直角形状にした以外は、実施例2と同様にして隔壁を形成した。

【0079】本ペーストの塗布膜は焼成により、 $63\%$  に収縮するため、盛り上がりなく焼成できれば、焼成後は  $X = 35 \mu\text{m}$ 、 $Y = 100 \mu\text{m}$  となり、 $X/Y = 0.35$  となる形状である。実施例1と同様に焼成した結果、 $90 \mu\text{m}$  の跳ね上がりが生じた。

【0080】

【発明の効果】本発明のプラズマディスプレイは、ガラス基板上に、主としてガラス粉末と有機成分とからなるガラスベーストにより隔壁母型を用いて隔壁を形成したプラズマディスプレイであって、隔壁の長手方向端部にテーパー部を有し、隔壁の高さ ( $Y$ ) と隔壁のテーパー部の長手方向の長さ ( $X$ ) が  $1 \leq X/Y \leq 100$  の関係を満足するものであるため、基板との密着性が高く、焼成収縮の際の応力バランスがとれているため、端部の跳ね上がり、盛り上がりのなく誤放電の少ない高精細プラズマディスプレイとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のプラズマディスプレイの一例を示す斜視図である。

【図2】本発明の隔壁の高さ ( $Y$ ) と隔壁のテーパー部の長手方向の長さ ( $X$ ) を説明する図である。

【図3】従来のプラズマディスプレイにおける焼成後の隔壁の跳ね上がりの形状を示す隔壁側面図である。

【図4】従来のプラズマディスプレイにおける焼成後の隔壁の盛り上がりの形状を示す隔壁側面図である。

【図5】本発明のプラズマディスプレイの製造に好ましく使用される隔壁母型の断面図である。

【符号の説明】

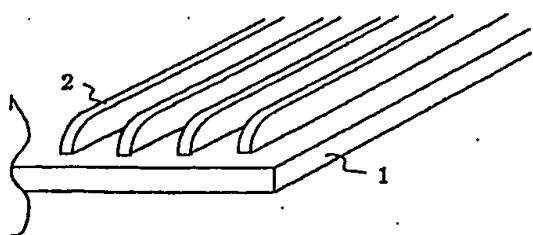
1、1'、1'': ガラス基板

2、2'、2'': 隔壁

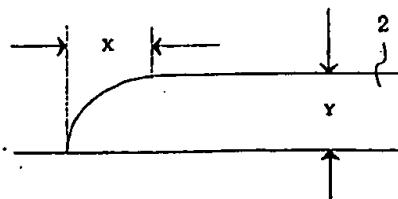
3: 隔壁母型の溝

4: 隔壁母型の溝の長手方向端部

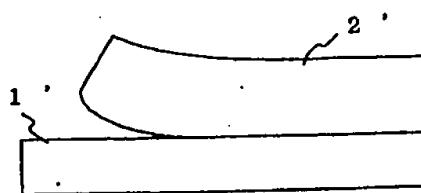
【図1】



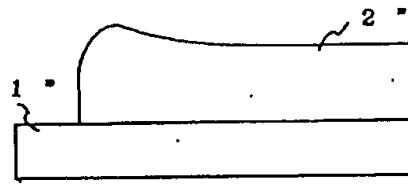
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

